

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-164332

(43)Date of publication of application : 07.06.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/308  
C09K 13/06

(21)Application number : 2001-269643

(71)Applicant : KANTO CHEM CO INC

(22)Date of filing : 06.09.2001

(72)Inventor : ISHIKAWA NORIO  
MORI KIYOTO

(30)Priority

Priority number : 2000272528

Priority date : 08.09.2000

Priority country : JP

## (54) ETCHANT COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an etchant, for a transparent conductive film, in which a foaming property is suppressed and by which residues will not be generated, after etching operation.

SOLUTION: The etchant composition contains the etchant for the transparent conductive film and one kind or two or more kinds of compounds, selected from among a group composed of a polysulfonic acid compound and a polyoxyethylene-polyoxypropylene block copolymer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3345408

[Date of registration]

30.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-164332

(P2002-164332A)

(43) 公開日 平成14年 6 月 7 日 (2002. 6. 7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

H 0 1 L 21/308

H 0 1 L 21/308

C 5 F 0 4 3

C 0 9 K 13/06

C 0 9 K 13/06

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-269643 (P2001-269643)

(22) 出願日 平成13年 9 月 6 日 (2001. 9. 6)

(31) 優先権主張番号 特願2000-272528 (P2000-272528)

(32) 優先日 平成12年 9 月 8 日 (2000. 9. 8)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 591045677

関東化学株式会社

東京都中央区日本橋本町 3 丁目 2 番 8 号

(72) 発明者 石川 典夫

埼玉県草加市稲荷 1 - 7 - 1 関東化学株式会社中央研究所内

(72) 発明者 森 清人

埼玉県草加市稲荷 1 - 7 - 1 関東化学株式会社中央研究所内

(74) 代理人 100102842

弁理士 葛和 清司

F ターム (参考) 5F043 AA21 BB14

(54) 【発明の名称】 エッチング液組成物

(57) 【要約】

【課題】 発泡性が抑えられかつエッチング後の残渣を生じない、透明導電膜用エッチング液を提供する。

【解決手段】 透明導電膜用エッチング液と、ポリスルホン酸化合物及びポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマーからなる群から選択される 1 種または 2 種以上の化合物とを含有する、エッチング液組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明導電膜用エッチング液と、ポリスルホン酸化合物及びポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロックコポリマーからなる群から選択される1種または2種以上の化合物とを含有する、エッチング液組成物。

【請求項2】 透明導電膜が、酸化インジウム錫（ITO）膜であることを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 透明導電膜用エッチング液が、シュウ酸水溶液であることを特徴とする、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】 ポリスルホン酸化合物及びポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロックコポリマーからなる群から選択される1種または2種以上の化合物の濃度が、0.0001～10質量%であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】 ポリスルホン酸化合物が、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物及びその塩、ポリスチレンスルホン酸及びその塩、およびリグニンスルホン酸及びその塩から選択される1種または2種以上であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】 スルフォネート型陰イオン界面活性剤をさらに含有することを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】 水溶性低級アルコール類をさらに含有することを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】 水溶性低級アルコールが、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールおよびn-ブタノールから選択される1種または2種以上であることを特徴とする、請求項7に記載の組成物。

【請求項9】 水溶性低級アルコールの濃度が、1～10質量%であることを特徴とする、請求項7または8に記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、LCDなどの表示素子の透明電極膜のエッチング液に関する。

## 【0002】

【従来技術】LCDやエレクトロルミネッセンス表示素子の透明電極としては、酸化インジウム錫、酸化インジウム、酸化錫、酸化亜鉛などがあり、主に酸化インジウム錫（以下ITOと呼ぶ）が用いられている。ITO膜のエッチング液としては従来、①塩化鉄（III）水溶液、②ヨウ素酸水溶液、③リン酸水溶液、④塩酸-硝酸混合液（王水）、⑤シュウ酸水溶液などが提案されている。しかし、これらには以下のような問題点があり、実用上十分なものではない。

【0003】①塩化鉄（III）水溶液はエッチング速度は大きく、安価ではあるがサイドエッチング量が大きく、又半導体に悪影響を及ぼすFeを含有するという欠点を有する。

②ヨウ素酸水溶液はサイドエッチング量が少なく、エッチング特性は良好であるがヨウ素を遊離しやすく安定性に欠ける上に高価である。

③リン酸水溶液は配線に用いられているAlをエッチングする上に、エッチング後に残渣が残る。

④塩酸-硝酸混合液（王水）は経時変化が激しく、プロセスをコントロールするのが困難であり、又デリバリーすることが出来ない。

⑤シュウ酸水溶液は安定性に優れ、安価であり、さらにAlをエッチングしないなど優れた点が多いが、エッチング後に残渣が残る。

【0004】シュウ酸水溶液を用いた場合の残渣に関しては、ドデシルベンゼンスルホン酸を用いて残渣を低減する技術が特開平7-141932に開示されているが、このものは発泡性が高い欠点があった。また、近年ガラス基板の上に窒化けい素膜などを形成し、その上にITO膜を形成するプロセスも検討されており、素子の構造も変化している。そのため、残渣の除去性も十分ではなくなってきた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】すなわち、本発明の課題は、上記の従来の問題点を解決した、発泡性が抑えられかつエッチング後の残渣を生じない、透明導電膜用エッチング液を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決する手段】本発明者らは、前記の課題を解決すべく、鋭意、検討を重ねる中で、透明導電膜用エッチング液において、ポリスルホン酸化合物や特定の界面活性剤を含有せしめることにより、かかる課題を解決できることを見だし、さらに研究を進めた結果、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち本発明は、透明導電膜用エッチング液と、ポリスルホン酸化合物及びポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロックコポリマーからなる群から選択される1種または2種以上の化合物とを含有する、エッチング液組成物に関する。また本発明は、透明導電膜が、酸化インジウム錫（ITO）膜であることを特徴とする、前記の組成物に関する。さらに本発明は、透明導電膜用エッチング液が、シュウ酸水溶液であることを特徴とする、前記の組成物に関する。また本発明は、ポリスルホン酸化合物及びポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロックコポリマーからなる群から選択される1種または2種以上の化合物の濃度が、0.0001～10質量%であることを特徴とする、前記の組成物に関する。さらに本発明は、ポリスルホン酸化合物が、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物及びその塩、ポリス

チレンスルホン酸及びその塩、およびリグニンスルホン酸及びその塩から選択される1種または2種以上であることを特徴とする、前記の組成物に関する。また本発明は、スルフォネート型陰イオン界面活性剤をさらに含有することを特徴とする、前記の組成物に関する。さらに本発明は、水溶性低級アルコール類をさらに含有することを特徴とする、前記の組成物に関する。また本発明は、水溶性低級アルコールが、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノールおよび*n*-ブタノールから選択される1種または2種以上であることを特徴とする、前記の組成物に関する。さらに本発明は、水溶性低級アルコールの濃度が、1~10質量%であることを特徴とする、前記の組成物に関する。

【0008】本発明により、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマーがITO膜のエッチング後の残渣を除去する作用があり、さらに驚くべき事に、ポリスルホン酸化合物やスルフォネート型の陰イオン界面活性剤とポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマーを組み合わせると除去作用が一段と高まることが分かった。また、スルフォネート型の陰イオン界面活性剤による発泡に対して、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマーや水溶性アルコールが抑泡作用を持つことも分かった。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について詳述する。まず、本発明に用いられるシュウ酸の濃度はエッチング速度が十分に結晶を析出しない範囲で決定される。シュウ酸の濃度が0.1質量%以下では50℃におけるエッチング速度は100Å/min以下であり、実用的なエッチング速度が得られない。10%以上では25℃以下において結晶を析出し、保存性やデリバリーにあたって支障を来す。特に好ましい濃度は0.5~5質量%と考えられる。

【0010】次に、本発明に使用されるポリスルホン化合物としてはナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物及びその塩、ポリスチレンスルホン酸及びその塩、リグニンスルホン酸及びその塩、ポリエチレンスルホン酸及びその塩などの高分子化合物や1,5-ナフタレンジスルホン酸、1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸のような芳香族のポリスルホン酸及びその塩等がある。そのなかでもナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物及びその塩、ポリスチレンスルホン酸及びその塩、リグニンスルホン酸及びその塩は特に好ましいものである。

【0011】ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物及びその塩にはポリスターNP100（日本油脂株式会社）、ルノックス1000、1000C、1500A（以上、東邦化学工業株式会社）、イオネットD-2、三洋レベロンPHL（以上、三洋化成株式会社）、ローマPWA-40（サンノブ株式会社）、デモールN、

デモールAS（以上、花王株式会社）等の商品名で市販されている。特に、アンモニウム塩や遊離の酸である、ローマPWA-40やデモールASは好ましいものである。ポリスチレンスルホン酸及びその塩としてはポリティ1900（ライオン株式会社）の商品名で、また、リグニンスルホン酸又はその塩はソルポール9047K

（東邦化学工業株式会社）の商品名で、それぞれナトリウム塩が市販されている。電子工業用として使用する場合にはナトリウムなどの金属を含有するものは好ましくなく、イオン交換樹脂などで処理し、ナトリウムを除去する事により使用可能となる。

【0012】本発明に使用するポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマーはそれ自体、ITO膜エッチング後の残渣を低減させるだけでなく、前記スルホン酸化合物と組み合わせることにより、残渣の除去性が大きく向上させる上に、発泡性を抑える作用を合わせ持っている。ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマーはポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンの割合、分子量により種々のタイプがあり、界面活性剤メーカーにより数多く市販されている。例えば、三洋化成工業株式会社のニューポールPEシリーズ（PE-61, 62, 64, 68, 71, 74, 75, 78, 108, 128）や第一工業製薬株式会社のエパンシリーズ（エパン410, 420, 450, 485, 710, 720, 740, 750, 785）などがある。ポリオキシプロピレンの割合が80~90%と高いものは消泡に効果があり、ポリオキシエチレンが50%以上のものはエッチング後の残渣の除去に対する効果が顕著である。

【0013】本発明に使用するスルフォネート型陰イオン界面活性剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸のようなアルキルベンゼンスルホン酸及びその塩、アルキル硫酸エステル及びその塩、スルホコハク酸のジアルキルエステル及びその塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸やポリオキシエチレンアリルエーテルスルホン酸及びその塩等がある。その中でポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸やポリオキシエチレンアリルエーテルスルホン酸及びその塩は比較的発泡が少なく、特に好ましいものである。これらは、商品名Newcol 560SF、Newcol 707SF（以上日本乳化剤株式会社）、ニッサンアバネルSシリーズ

（日本油脂株式会社）等が市販されている。これら、スルフォネート型陰イオン界面活性剤も前述のポリスルホン酸化合物と同様に、エッチング時の残渣の除去性を有するが発泡性があり、十分ではない。発泡性を抑えるために、水溶性低級アルコールを加えても良い。水溶性低級アルコールとしてはメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノールなどを用いることができる。水溶性低級アルコールの濃度は1~10質量%が好ましい。濃度が低いと使用効果が得ら

れず、高すぎるとレジストを膨潤させるなどの支障を来す。

【0014】これらポリスルホン酸化合物、スルフォネート型陰イオン界面活性剤やポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロックコポリマーの濃度は0.0001～10質量%、特に好ましくは0.001～10質量%である。ポリスルホン酸化合物とポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロックコポリマーを組み合わせる場合、ポリスルホン酸化合物は0.001～10質量%、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロックコポリマー0.0001～1質量%であり、ポリスルホン酸化合物とポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロックコポリマーはこの濃度範囲で自由に配合できる。ポリスルホン酸化合物、スルフォネート型陰イオン界面活性剤やポリオキシエチレンーポリオキシプロピ

レンブロックコポリマーの濃度が低い場合には、残渣の除去効果が十分でなく、又、高すぎてもそれに見合う効果が期待できない。これらの化合物はITO膜の下地の素材によっても適切に選択する必要がある。たとえば、ガラス基板上ではポリスルホン酸化合物は0.001～0.1質量%で効果を発揮するが、窒化けい素膜上では0.1～10質量%に濃度をあげないと効果が見られない。

【0015】

【実施例】以下に本発明の実施例を比較例と共に示し、発明の内容を詳細に示すが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0016】表1に本発明のエッチング液及び比較のためのエッチング液組成を示す。

【表1】

表1.

	シュウ酸	ポリスルホン酸化合物	スルフォネート型陰イオン界面活性剤	ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマー	水溶性アルコール
比較例1	3.4質量%				
比較例2	3.4		トデシルヘンゼンスルホン酸 0.03 質量%		
実施例1	3.4	ポリテイ1900 0.1 質量%			
実施例2	3.4	デモールAS 0.1 質量%			
実施例3	3.4	ソルボール9047K 0.1 質量%			
実施例4	3.4			エバン 485 0.001 質量%	
実施例5	0.5	ポリテイ1900 0.01 質量%			
実施例6	5.0	ポリテイ1900 0.1 質量%			
実施例7	3.4	ポリテイ1900 0.001 質量%		エバン 785 0.01 質量%	
実施例8	3.4	ポリテイ1900 0.01 質量%		エバン 785 0.01 質量%	
実施例9	3.4	ソルボール9047K 0.1 質量%		エバン 785 0.1 質量%	
実施例10	3.4	デモールAS 0.01 質量%		エバン 485 0.01 質量%	
実施例11	3.4		Newcol 707SF 0.03 質量%	エバン 710 0.005 質量%	メタノール 10 質量%
実施例12	3.4		Newcol 707SF 0.03 質量%	エバン 710 0.005 質量%	2-ブタノール 10 質量%
実施例13	3.4		Newcol 707SF 0.03 質量%	エバン 710 0.005 質量%	n-ブタノール 5 質量%
実施例14	3.4	ポリテイ1900 10.0 質量%			
実施例15	3.4	デモールAS 1.0 質量%			

※水を加えて、全量100とする。

ポリテイ1900:ライオン株式会社製ポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩

ソルボール9047K:東邦化学工業株式会社製リグニンスルホン酸ナトリウム塩

デモールAS:花王株式会社製ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のアンモニウム塩

Newcol 707SF:日本乳化剤株式会社製ポリオキシエチレン特殊アリールスルホン酸アンモニウム塩

エバン 485, 710, 785:第一工業製薬株式会社製ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマー

【0017】上記に示したエッチング液について、以下の項目を検討した。

(発泡性-泡高さ) 100mlの比色管に試料を20ml入れ、TS式シェーカーにセットし、2分間振とうした。振とう停止後、30秒後、5分後の泡高さを測定し、発泡性を評価した。

(エッチング速度) 1500Åの膜厚のアモルファスITO膜上にレジストパターンを形成した基板を、エッチング液に50℃、1分浸漬し、水洗、乾燥後レジストを剥離し、触針式膜厚計によりエッチング量を測定した。

(エッチング後の残渣)

①ガラス基板上にITO膜を形成した基板を、エッチング速度から算出されるジャストエッチング時間の1.8倍の時間でエッチングを行ったものについて、電子顕微鏡観察を行いエッチング後の残渣を評価した。

②ガラス基板上に窒化ケイ素膜を形成し、さらにITO膜を形成した基板を、エッチング速度から算出されるジャストエッチング時間の1.8倍の時間でエッチングを行ったものについて、電子顕微鏡観察を行いエッチング後の残渣を評価した。

【0018】結果を表2に示す。

【表2】

表2.

	発泡性(泡高さ)		エッチング速度	エッチング後の残渣	
	30秒後	5分後		①	②
比較例1	0 mm	0 mm	1360Å/min	×	×
比較例2	180	160	1320	◎	×
実施例1	0	0	1320	○	
実施例2	0	0	1300	○	○
実施例3	6	0	1350	○	○
実施例4	5	0	1320	○	
実施例5	0	0	650	○	
実施例6	0	0	1400	○	
実施例7	9	0	1360	◎	
実施例8	5	0	1320	◎	
実施例9	6	0	1350	◎	○
実施例10	4	0	1300	◎	
実施例11	20	7	1290	○	
実施例12	0	0	1360	○	
実施例13	30	1	1360	○	
実施例14	4	0	1350	○	◎
実施例15	3	0	1320	○	◎

残渣の評価 ×:全面に激しい残渣、

○:わずかにあり、◎:まったく無し